

3. Курбатская Е.М., Сысоев Н.П. Влияние динамики состояния гарнисажа и коксовой насадки на периодичность химического состава чугуна. *Металлургия – интехэко – 2010*: сб. докл. третьей международной конференции, г. Москва, 30-31 марта 2010 г. М., 2017. С.21-22.
4. Гуденау Г.В., Йоханн Г.П., Маймет Ш. Удаление щелочей в доменной плавке. *Черные металлы*, 1997. №2. С.14-22.

Надійшла до редколегії 15.07.2019.

УДК 669.162.267

DOI 10.31319/2519-2884.35.2019.36

СІГАРЬОВ Є.М., д.т.н., професор
ПОХВАЛТІЙ А.А., к.т.н., доцент
ДОВЖЕНКО О.В., аспірант
ЧУБІНА О.А., к.т.н., доцент

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЕВИХ КОРОЛЬКІВ У ШЛАКУ ПІСЛЯ ДЕСУЛЬФУРАЦІЇ ЧАВУНУ ЗА СХЕМОЮ КОІНЖЕКЦІЇ РЕАГЕНТІВ

Вступ. Втрати чавуну з покривними шлаками, що скачують з поверхні розплаву після ковшової десульфурзації переробного чавуну, суттєво впливають на собівартість металопродукції. За результатами аналізу досвіду українських та зарубіжних металургійних підприємств [1, 2] втрати чавуну зі шлаком складають, кг/т чавуну: при вдуванні гранульованого магнію – від 0,2 до 0,6; суміші магнію та вапна – від 1,8 до 2,6; суміші магнію та карбиду кальцію – 1,5-1,7 відповідно.

Найбільш впливовими на втрати факторами визначені кількість та фізико-хімічний стан покривного шлаку. При вдуванні магнію без пасивуючих добавок (CaO , CaC_2) фізико-хімічні властивості ковшових шлаків істотно не відрізняються від початкових шлаків [3, 4]. Це пов'язано з наявністю значної кількості початкового ковшового шлаку перед десульфурцією (10-15 кг/т чавуну) і відносно незначною кількістю (0,6-1,0 кг/т чавуну) шлаку, що додатково утворюється в ковші. Такі шлаки, збагачені до 40% корольками чавуну і графітом, є вельми в'язкими. Використання реагентів на основі сумішей із CaO призводить до підвищення як в'язкості, так і маси ковшових шлаків з відповідним збільшенням вмісту заліза до 50-60%, а, наприклад, в умовах конвертерного цеху ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат» – і до 65-78% [6] і втрат чавуну з шлаком. Авторами проведених раніше досліджень [3, 5] показано, що максимальні втрати чавуну – з фракцією корольків діаметром менш ніж 2,5 мм.

Певні втрати чавуну обумовлені технологічним процесом скачування шлаку, і повністю уникнути їх неможна. З метою зменшення вмісту металевих корольків у шлаку розробниками установок ковшової десульфурзації випробувані різні методи: використання «триінжекції» реагентів; додавання у десульфуруючу суміш компонентів, що сприяють розрідженню шлаку; оптимізація дуттьового режиму рафінування та конструкції наконечника заглибної фурми тощо.

Постановка задачі. Необхідно відмітити, що на сьогодні не розроблено рекомендації та не відпрацьовано комплекс надійних заходів для забезпечення інтенсифікації ковшової десульфурзації із одночасним зменшенням втрат чавуну зі шлаком. Наведені обставини набувають особливого змісту з точки зору пошуку шляхів зменшення питомих витрат десульфураторів при забезпеченні формування шлакового покрову із заданими властивостями [6]. Теоретичне обґрунтування та удосконалення шлакового режиму десульфурзації зі схемою коінжекції реагентів на основі CaO та магнію з враху-

ванням поверхневого натягу, кількості та в'язкості шлаку при підвищенні вмісту (СаО) та (MgO) по ходу операції залишається актуальним завданням.

Результати роботи. Дослідження складу покривних шлаків ковшової десульфурації чавуну за коінжекційною схемою проводили в умовах конвертерного цеху ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат». Основні показники роботи установки десульфурації чавуну (УДЧ) у дослідному періоді наведено у табл. 1.

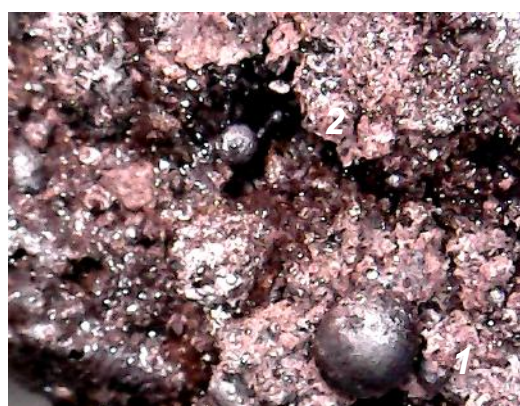
Відбирали проби шлаків, видалених з поверхні ковшової ванни після десульфурації, для проведення хімічного та металографічного аналізів. Проби шлаків є конгломератом, що в основному складався з невикористаного вапна, графітної спілі, корольків чавуну та залишків міксерного шлаку (рис. 1).

Таблиця 1 – Основні технологічні параметри і показники десульфурації в 230-т заливальних ковшах у дослідний період

Рівні	T, °C до / після обр.	ΔT , °C	T _{вдув.} , хв.	M _{чав.} , т	Витрати вапна		Витрати магнею		Вміст сірки у чавуні, % до / після обробки	
					кг/ (кг/хв.)	кг/ т чав.	кг/ (кг/хв.)	кг/ т чав.		
Сер.	1280 / 1268	12	10,9	221	402 / (36,8)	1,79	104 / (9,4)	0,46	0,045	0,016
Мін.	1220 / 1207	13	4,1	175	112 / (30)	1,04	0	0	0,010	0,006
Макс.	1392 / 1380	12	28,2	251	985 (39,3)	3,04	272 / (13)	0,86	0,128	0,050



а



б

Рисунок 1 – Вигляд ківшового шлаку після десульфурації (а) переробного чавуну за коінжекційною схемою з використанням СаО і магнею та корольки (б) чавуну крупної 1 (більш ніж 2,5 мм) та мілкої 2 фракцій у шлаку

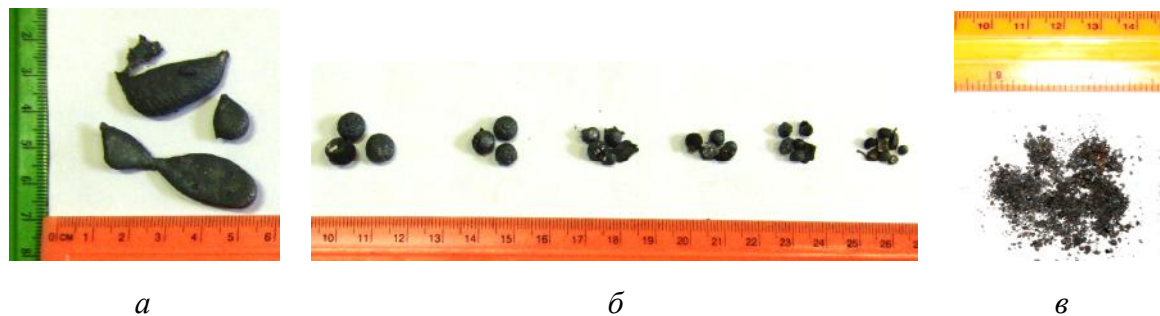
Виконаний у [5] петрографічний аналіз шлаку після десульфурації чавуну магнеєм, що складався у середньому з 31,86% СаО; 41,80% SiO₂; 9,00% Al₂O₃; 3,20% Fe₂O₃; 3,79% FeO; 0,48% MnO; 6,0% MgO; 0,10% P₂O₅; 2,84% S та 1,50% в.п.п., показав наступне. За мінеральним складом шлак складався з 61,9% монтічеліту, 28,60% склоподібної речовини, 6,50% графіту, 4,50% сульфиду магнею, корольків металу правильної (округлої) і неправильної форм.

На відміну від шлаків, які утворюються при вдуванні у розплав магнею, склад шлаку з ковшів УДЧ «Дніпровського металургійного комбінату» («ДМК») по ходу де-

сульфурації вдуванням суміші на основі вапна та магнею коливається у широкому діапазоні: 21,5-48,2% CaO; 37,3-46,2% SiO₂; MgO 4,1-6,9%; 5,4-7,2% Al₂O₃; 1,2-2,2% MnO; 2,1-4,5% FeO та має підвищену в'язкість та поверхневий натяг.

Відібрану з поверхні 230-т ковшів графіто-шлако-металеву масу (надалі – шлак) подрібнювали з відділенням металевої частини із використанням магніту. Металева частина з використанням комплекту сит розділялася на фракції < 0,5; 0,5...1,0; 1,0...2,5; 2,5...5,0; 5,0...10,0 та >10 мм. Кожну фракцію зважували та піддавали аналізу на хімічний склад.

Вигляд корольків різних фракцій та форм, вилучених з ковшового шлаку після десульфурації чавуну у конвертерному цеху ПАТ «ДМК», представлено на рис.2.



a – група «А»; *б* – група «Б»; *в* – група «В» відповідно

Рисунок 2 – Розподіл металевих корольків за фракціями та формою

Усі вилучені зі шлаку корольки можна розділити за формою на три групи: «А», «Б» та «В». До групи «А» віднесені краплі в основному неправильної форми, які утворюються переважним чином за рахунок сплесків металу у зоні «ока» та мають розміри більш ніж 10 мм; до групи «Б» – краплі шароподібної форми розміром 2,5...10 мм та до групи «В» – краплі як шароподібної, так і неправильної форми розміром менш ніж 2,5 мм.

Розподіл корольків усіх груп за діаметром представлено на рис.3.

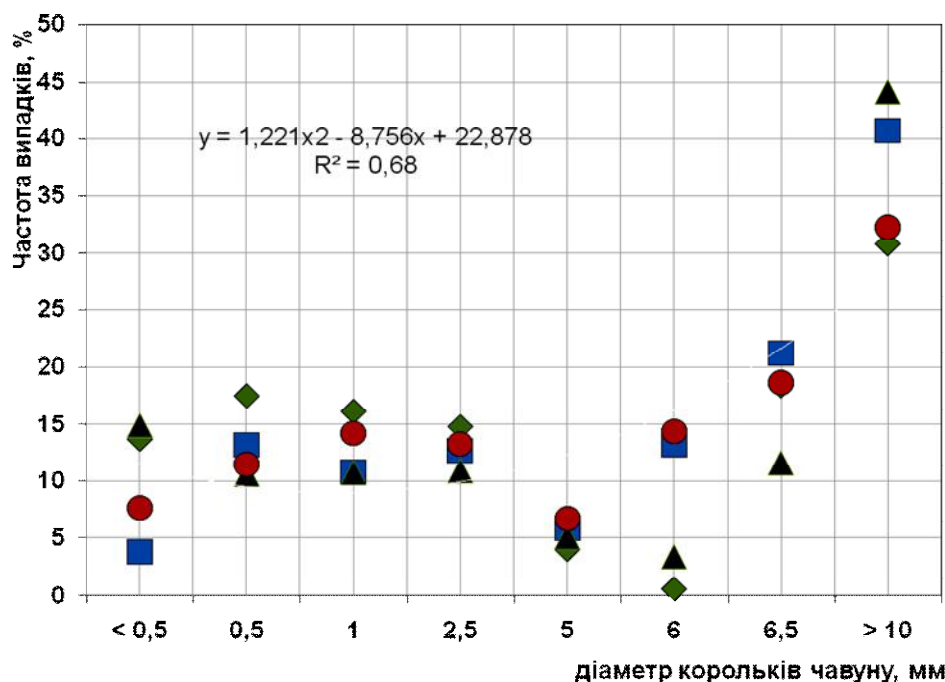


Рисунок 3 – Розподіл у шлаку фракцій металевих корольків за діаметром

Співвідношення характерних груп за діаметрами корольків складає: 0,5...2,5 мм – 10...16%; 6...8 мм – 10...20%; >10 мм – 30...45%. Зі зменшенням діаметру від 2,5 мм та менше спостерігається тренд на підвищення в останніх вмісту сірки, а вміст сірки у корольках < 0,5 мм сягає, а у більшості випадків і перевищує цей показник для шлаку.

Як видно з рис.4, вміст сірки в корольках чавуну при обробці сумішшю Mg+CaO в цілому підвищений у порівнянні з корольками, накопиченими у шлаку з використанням для десульфурації чавуну магнію без добавок.

Наведені на рис.4 дані можуть бути підтвердженням високого ступеня впливу фізико-хімічного стану покривного шлаку на умови переходу сірки з шлаку до крапель чавуну у шлаку.

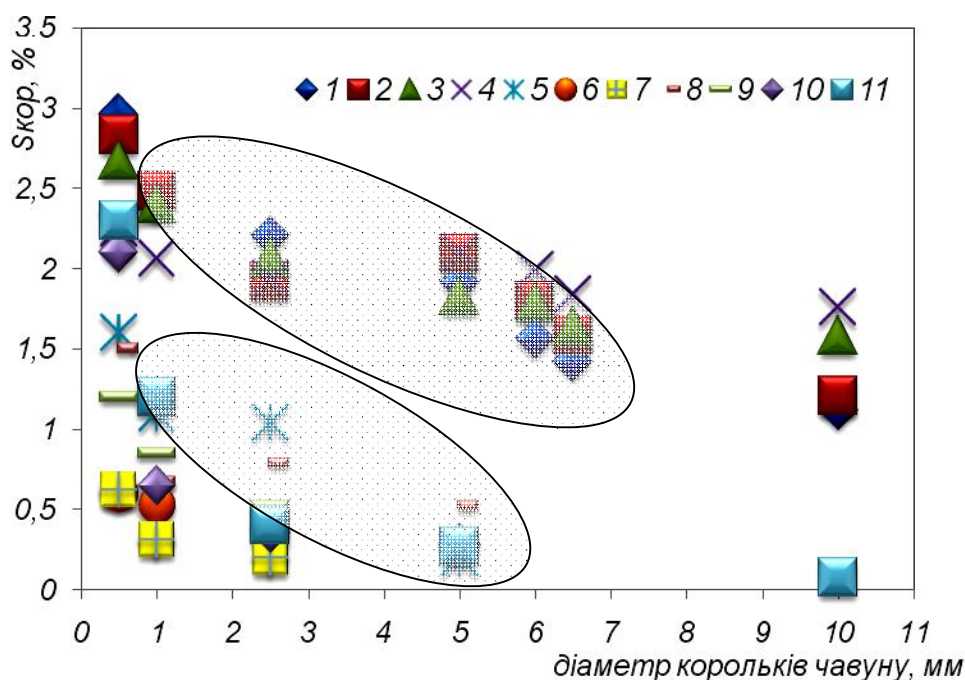


Рисунок 4 – Залежність вмісту сірки від діаметру крапель чавуну у шлаку, що скачують після ківшової десульфурації. Пояснення у тексті

Маркери 5, 8-11 на рис.4 відображають умови десульфурації чавуну вдуванням у ванну диспергованого магнію [5, 7-9], маркери 6, 7 – використання магнію з одночасним накладенням електричних потенціалів [10], маркери 1-4 – використання суміші реагентів в умовах конвертерного цеху ПАТ «ДМК» [1, 6].

Таким чином, для різних реагентів-десульфураторів встановлено відмінності у показниках вмісту сірки у металевих корольках різних фракцій, але тренд на зменшення вмісту сірки із збільшенням діаметра останніх залишається незмінним. Можна зробити припущення щодо спадковості механізму переходу сульфідів магнію у оксиди та насичення сіркою крапель чавуну у шлаку в незалежності від типу реагентів-десульфураторів. Залежність вмісту сірки $[S]_K$, % від діаметра корольків заліза (d_K), мм, що накопичуються у шлаку під час вдування суміші реагентів на основі вапна та магнію у конвертерному цеху ПАТ «ДМК», може бути представлена виразом

$$[S]_K = 0,013 \cdot d_K^2 - 0,299 \cdot d_K + 2,915, \quad R^2 = 0,96.$$

По ходу досліджень встановлено, що як розмір, так і загальна маса корольків заліза у кінцевому ковшовому шлаку суттєво залежить від товщини шару шлакового покрову, що формується по ходу обробки, діаметра газометалевих пузирів, що спливають на поверхню ванни, ступеня турбулізації ванни та розмірів «ока» на поверхні ванни та ін.

Відомо [3], що укрупнення та осадження крапель металу невеликого розміру забезпечується при в'язкості шлаку до 0,3 Па·с та при відношенні $(\text{MgO})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ на рівні 0,68. Підвищення у шлаку вмісту Al_2O_3 з 5% до 8% призводить до зниження в'язкості останнього з 9 до 5 пз при 1500°C та з 15 до 6 пз – при 1450°C відповідно, що сприяє підвищенню рідкорухомості покривного шлаку із зменшенням вмісту корольків заліза в останньому. При підвищенні в'язкості понад 0,3 Па·с краплі чавуну у шлаку подрібнюються. До інших шляхів утворення фракції групи «В» можна віднести подрібнення металевих крапель, що виносяться у простір над поверхнею ванни, за рахунок вибуху крупних крапель внаслідок протікання реакції їх знеуглецювання з виділенням CO .

Підвищений вміст сірки у відібраних металевих корольках фракцій 0...0,25 та 0,25...2,5 мм дає можливість зробити припущення, що процес переходу сірки з покривного шлаку до крапель чавуну в ньому протікає за наступною схемою.

Введений та розчинений у металевій ванні магній утворює пузири, які спливають до границь «шлак-метал» та «газ-метал» (в межах площі «ока»). Якщо прийняти [4], що сірка вступає у реакцію з магнієм на поверхні його пузирів у об'ємі розплаву, то її концентрація визначиться величиною адсорбції відповідно до рівняння Гіббса, кг/м^2 :

$$\Gamma = -\frac{[S]}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial S}, \text{ де } [S] - \text{поточний вміст сірки у металевому розплаві, \%}; \frac{\partial \sigma}{\partial S} - \text{відношен-$$

ня зміни поверхневого натягу розплаву та $[S]$. З врахуванням того, що концентрація магнію у пазирі значно перевищує концентрацію сірки на його поверхні, вважаємо, що вся сірка перетворюється на $\text{MgS}_{\text{ТВ}}$.

Таким чином, поверхня пузирів вкривається металевою оболонкою, у складі якої є поверхнево активна сірка, яка, крім того, з об'єму металу дифундує до поверхні пузиря. Якщо пазир спливає на границю «шлак-метал», а шлак сухий, гетерогенний, то пазир з металевою плівкою на поверхні руйнується з утворенням рідких крапель металу, насичених $\text{MgS}_{\text{ТВ}}$, а шлак, у свою чергу, збагачується сіркою. В залежності від фізико-хімічного стану шлаку пузири, що руйнуються, можуть утворювати як частинки округлої або овальної, так і частинки неправильної форми (рис.2). Шароподібна форма частинок обумовлена дією сил поверхневого натягу. При руйнуванні бульбашок в гетерогенному сухому шлаку утворюються у переважній кількості краплі неправильної форми, що підтверджується і наведеними на рис.2 даними для умов коінжекційної схеми вдування суміші реагентів на основі вапна та магнію.

У межах «ока» при перетинанні границі «газ-метал» металева оболонка з поверхні пузирів у момент їх руйнування викидається під різними кутами у оточуючий простір, подрібнюється і утворює металеві краплі різного діаметра (рис.3). Відповідно, в залежності від періоду операції десульфурації металева оболонка та утворені з нею металеві краплі містять різну кількість MgS .

Зіставленням хімічного аналізу шлаку до і після десульфурації як магнієм без добавок, так і сумішшю вапна та магнію було встановлено [5, 6], що вміст MgO в шлаку, у тому числі за рахунок магнію, незасвоєного на сірку чавуну у ванні, підвищується

$$[\text{Mg}] + 1/2\{\text{O}_2\} = \text{MgO}_{\text{ТВ}}; \quad \lg K_p = 39716/T - 11,21 \quad (1)$$

у 1,5-2,0 рази. Для реакції (1) $\Delta Z^\circ = -98,60$ кДж/моль.

При видаленні $\text{MgS}_{\text{ТВ}}$ з поверхні пузирів, які спливають до границі «шлак-метал» або руйнуються на границі «газ-метал», термодинамічно можливим є утворення більш стійких ($\Delta Z^\circ = -268,15$ кДж/моль) оксидів магнію:

$$\text{MgS}_{\text{ТВ}} + 1/2\{\text{O}_2\} = \text{MgO}_{\text{ТВ}} + [\text{S}]; \quad \lg K = 71361/T - 7,85 \quad (2)$$

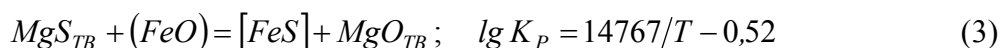
Можливість такого процесу підтверджується і термодинамічними розрахунками: $\Delta Z^\circ = 31,63T - 7,36T \lg T - 77\,500$. При $T = 1350^\circ\text{C}$ $\Delta Z^\circ = -64560$ кДж/моль.

Таким чином, термодинамічно такий процес можливий, а в реальних умовах, напевне, має місце.

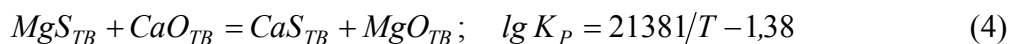
Згідно з даними роботи [5] іони S та Mg мають розміри 1,84 та 0,65 Å відповідно. Якщо припустити, що з'єднання MgS_{TB} – іонного типу (Mg^{2+} та S^{2-}) і по розмірах не перевищують іон сірки 1,84 Å, тоді об'єм одного MgS_{TB} -з'єднання складе $\approx 2,6 \times 10^{-29} \text{ м}^3$. Об'єм зерна MgS_{TB} розміром 3 та 20 мкм складе $\approx 1,4 \times 10^{-17}$ та $4,187 \times 10^{-15} \text{ м}^3$ відповідно.

За таких умов кількість часток MgS_{TB} в зернах відповідних розмірів складе $4,4 \times 10^{11}$ та $1,6 \times 10^{14}$. На поверхні металевої оболонки спливаючих пузирів розміром 0,001 та 0,010 м можуть розташуватися приблизно $8,8 \times 10^{12}$ та $8,86 \times 10^{14}$ часток магнію. Металева оболонка на пазирі магнію як реакційна поверхня використовується не повністю, а лише частково – 0,061...18,1% при розмірі пазиря 0,01 м. Цією обставиною можна пояснити те, що при розмірі металевих корольків в шлаку менше 0,001 м вміст сірки вищий, ніж при розмірах $> 0,001 \text{ м}$.

У верхніх шарах покривного шлаку створюються термодинамічні умови для протікання обмінної реакції між сульфідами магнію, оксидами заліза, киснем оточуючого середовища. На границі «шлак-метал» протікає реакція

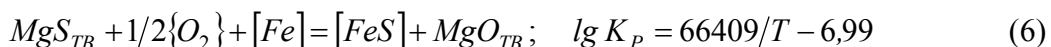
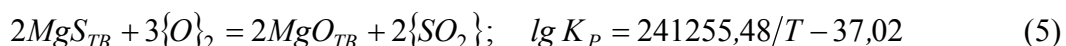


Після перетинання границі «шлак-метал» перехід сірки у об'ємі покривного шлаку від MgS_{TB} до CaS_{TB} відбувається за реакцією



із утворенням більш стійкого сульфиду кальцію. Для реакції (4) $\Delta Z^\circ = -87,59 \text{ кДж/моль}$.

У межах площі «ока» за відсутності або недостатньої кількості рідкорухомого покривного шлаку на поверхні ковшової ванни можливим є також протікання реакцій



З відомих з'єднань заліза із сіркою FeS , FeS_2 , Fe_2S_3 та Fe_3S_4 останні два є нестійкими. Оцінку міцності зв'язку сірки з залізом у покривному шлаку у даній роботі проводили наступним чином. При 500K реагенти реакції утворення FeS знаходяться у вигляді Fe_α , FeS_β , а сірка – у вигляді S_2 . При 1500 K, 1700 K та 1810 K значення ізобарних потенціалів із врахуванням поліморфних перетворень заліза з α у β -модифікацію при 1033 K, з β у γ -модифікацію при 1181 K та з γ - при 1674 K, а також поліморфних та агрегатного перетворень сульфиду заліза FeS_γ у $\text{FeS}_\text{ж}$ при 1468 K відповідно складуть: - 65,44 кДж/моль; - 76,39 кДж/моль та - 87,26 кДж/моль сульфиду заліза.

Якщо у рідкому залізі розчиняється 0,01% сірки, то для реакції $\text{Fe}_\text{ж} + [\text{S}]_{0,01} = \text{FeS}_\text{ж}$ маємо: $\lg K = -\frac{5105,8}{T} + 5,685$. Аналогічний розрахунок для вмісту розчиненої у чавуні сірки, наприклад, 0,05% та 0,1% дає значення зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу відповідно у -54,04 кДж/моль та -42,61 кДж/моль сульфиду. Це підтверджує термодинамічну можливість самовільного протікання реакції утворення FeS у покривному шлаку у всьому температурному інтервалі ковшової десульфурації чавуну в умовах коінжекції вапна та магнію на УДЧ конвертерного цеху ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат».

Висновки. Визначено характеристики металевих корольків у покривному шлаку після десульфурації чавуну з вдуванням суміші реагентів на основі вапна та магнію. Запропоновано класифікацію корольків за трьома характерними групами в залежності від механізму їх утворення, форми, розмірів та вмісту сірки.

До подальших напрямків досліджень необхідно віднести: визначення впливу тривалості перебування та характеру переміщення крапель чавуну у шарі покривного шлаку на їх видалення та втрати чавуну; визначення кінетичних особливостей міжфа-

зових переходів сірки у об'ємі шлаку; закономірності зміни структури металевих крапель у шлаку по ходу десульфурації.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сігарьов Є.М. Энергоефективність інтенсифікації ківшової десульфурації чавун. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 2015. №2/1(74). С.38-42.
2. Sigarev E. N., Chernyatevich A.G., Chubin K.I., Zarandiya S.A. Desulfurization of hot metal by the injection of disperse magnesium through a submerged rotating. *Steel in Translation*, 2011. Vol. 41, №6. P.487-491.
3. Соломенчук А.А., Гаврилко С.А. Изучение факторов, увеличивающих потери чугуна со шлаком. *Вопросы теории и практики производства чугуна*. М., 1986. С.89-93.
4. Sigarev E.N., Chernyatevich A.G., Vergun A.S., Chubin K.I. Hydrodynamics and gas dynamics of hot-metal treatment with magnesium vapour. *Steel in translation*, 2004. Vol.38, P.1. P.9-12. <https://www.google.com.ua/url?esrc=s&q=&rct=j&sa=U&url=https://link.springer.com/journal>
5. Конопля В.Г., Плохих П.А. О механизме десульфурации чугуна при обработке его магнием. *Металлургия и коксохимия*. К.: «Техніка», 1985. Вип. 88. С.49-55.
6. Сігарьов Є.М., Недбайло М.М., Кривцун І.В. Напрямки удосконалення ковшової десульфурації чавуну. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського технічного університету: (технічні науки)*. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2016. Вип. 2(28). С.3-9.
7. Техничко-економическое сопоставление процессов внепечной десульфурации чугуна по результатам их промышленного освоения / Шевченко А.Ф., Башмаков А.М., Маначин И.А. и др. Бюлл. «Черная металлургия». М.: Черметинформация, 2013. №10. С.9-13.
8. Теоретические основы и технологические преимущества десульфурации чугуна гранулированным магнием без кальцийсодержащих добавок / А.Ф.Шевченко, В.А.Александров, И.А.Баранник и др. *Альмамет: материалы 6-го Международного симпозиума по десульфурации чугуна и стали*. Магдебург, 2000. С.23-30.
9. Шевченко А.Ф., Большаков В.И., Башмаков А.М. Технология и оборудование десульфурации чугуна магнием в большегрузных ковшах. К.: Наукова думка, 2011. 207с.
10. Семькин С.И., Голуб Т.С., Семькина Е.В. Особенности воздействия низковольтного потенциала на металлическую фазу в шлаке, формируемом при внепечной обработке чугуна гранулированным магнием. *Металлургическая и горнорудная промышленность*, 2015. № 6. С.2-6. - Режим доступа: http://nbuv.gov.ua/UJRN/MGRP_2015_6_3.

Надійшла до редколегії 30.10.2019.

УДК 621.771

DOI 10.31319/2519-2884.35.2019.37

МАКСИМЕНКО О.П., д.т.н., професор
НИКУЛИН А.В., к.т.н., доцент
ЛОБОЙКО Д.И., ассистент

Днепропетровский государственный технический университет, г. Каменское

СИСТЕМНЫЙ АСПЕКТ ПРОДОЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПРОЦЕССА ПРОКАТКИ

Введение. Формы существования материи такие, как время, пространство, движение, структурированность являются частными проявлениями системности окружающего мира. Результативность современных научных исследований стала основываться на том, что в качестве их предмета рассматриваются системы, находящиеся в развитии. В результате эволюционных процессов происходит усложнение структур систем окружающего мира, которое нужно научиться исследовать и использовать [1].